

NOVEL MULTILAYER DIAPHRAGM

Publication Number: 62-280231 (JP 62280231 A) , December 05, 1987

Inventors:

- SUGAYA YOSHIO
- SUZUKI KOJI
- YAMADA RYOJI
- SHIMODAIRA TETSUJI

Applicants

- ASAHI GLASS CO LTD (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

Application Number: 61-123670 (JP 86123670) , May 30, 1986

International Class (IPC Edition 4):

- C08J-005/22
- C25B-013/08

JAPIO Class:

- 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY--- High Polymer Molecular Compounds)
- 13.1 (INORGANIC CHEMISTRY--- Processing Operations)
- 13.9 (INORGANIC CHEMISTRY--- Other)
- 15.2 (FIBERS--- Cloth Products)

JAPIO Keywords:

- R057 (FIBERS--- Non-woven Fabrics)

Abstract:

PURPOSE: To obtain the title diaphragm excellent in current efficiency, tear strength, scratch resistance and safety and low in membrane resistance, by laminating an ion exchanger layer with the porous body side of a laminate comprising a (non)woven fabric and a porous body by burying to a specified depth.

CONSTITUTION: A laminate (A) having a pore diameter of 0.01-30.mu.m, a Gurley number of 1-1,000, a film thickness of 40-450.mu.m and having a gas release layer on the surface and a hydrophilic inside is obtained by laminating a nonwoven fabric (i) formed by, for example, webbing long fibers having a fiber thickness of 0.1-100.mu.m and a yarn length 100-5,000 times as much as the fiber thickness or a woven fabric (ii) (a) which is a weave comprising a fluoropolymer yarns (mono- or multi-filament of a yarn denier of 5-400) and having a density of 1-100 yarns/inch with a porous body (b) comprising a fluoropolymer and having a pore diameter of 0.05-30.mu.m, a porosity of 30-95% and a thickness of 15-250.mu.m. The porous body side of component A is laminated with an ion exchanger layer (B) of an ion exchange capacity of 0.5-2.0meg/g dry resin by burying to a depth of at most a half of its thickness from one side of the porous body. (From: *Patent Abstracts of Japan*, Section: C, Section No. 497, Vol. 12, No. 172, Pg. 94, May 21, 1988)

JAPIO

© 2005 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

Dialog® File Number 347 Accession Number 2363331

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-280231

⑬ Int.CI.

C 08 J 5/22
C 25 B 13/08

識別記号

303

厅内整理番号

7258-4F
6686-4K

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 新規な複層隔膜

⑯ 特願 昭61-123670

⑰ 出願 昭61(1986)5月30日

⑱ 発明者 菅家 良雄 横浜市南区榎町2の78の1

⑲ 発明者 鈴木 公二 横浜市神奈川区栗田谷62

⑳ 発明者 山田 亮治 横浜市旭区鶴ヶ峰2の59の1

㉑ 発明者 下平 哲司 横浜市瀬谷区瀬谷1の21の3

㉒ 出願人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

㉓ 代理人 弁理士 内田 明 外2名

明細書

膜。

1. 発明の名称

新規な複層隔膜

2. 特許請求の範囲

(1) 孔径が $0.01\sim30\mu\text{m}$ 、ガーレナンバー1～1000、膜厚が $40\sim450\mu\text{m}$ からなり表面がガス解放層及び気孔内部が親水性を有する、織布又は不織布と多孔体との積層体とその多孔体側に、イオン交換容量が $0.5\sim2.0$ モリ当量/g乾燥樹脂からなるイオン交換体層が多孔体の片面から $\frac{1}{2}$ 以内に埋め込まれ積層されていることを特徴とする複層隔膜。

(2) 織布と多孔体との積層体が、糸のデニール数が5～400デニールのモノフィラメント又はマルチフィラメントからなり織り密度1～100本/インチの含フッ素重合体糸からなる織物と、孔径が $0.05\sim30\mu\text{m}$ 、気孔率が30～95%、厚みが $15\sim250\mu\text{m}$ からなる含フッ素重合体多孔体からなる特許請求の範囲(1)の隔

(3) 織布と多孔体との積層体が、2層の多孔体の間に織布が挿入されている特許請求の範囲(1)又は(2)の隔膜。

(4) 積層された多孔体層表面のガス解放層が親水性の粒子からなる多孔層又は多孔体層表面を粗面化した粗面化層からなる特許請求の範囲(1)～(3)の隔膜。

(5) 積層された多孔体層の気孔内部の親水性層が、親水性を有する含フッ素重合体の被覆層又は含フッ素重合体を結合剤とした親水性粒子の層から形成された多孔体層からなる特許請求の範囲(1)～(4)の隔膜。

(6) イオン交換体層がスルホン酸基及び/又はカルボン酸基をもつ、二種以上の含フッ素重合体層からなり、最も陰極側の含フッ素重合体層が最も含水率の小さいカルボン酸基をもつ、厚み $10\sim150\mu\text{m}$ の含フッ素重合体層からなる特許請求の範囲(1)～(5)の隔膜。

(7) 多孔体層の陰極側にイオン交換体層が一体

的に支持されている特許請求の範囲(1)～(6)のいずれかの隔膜。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、新規な複層隔膜、更に詳しくは、高電流効率及び低膜抵抗で、且つ高い機械的強度が要求される、水、塩化アルカリ、水酸化アルカリ、水又は酸水溶液等の電解隔膜用に使用される新規な複層隔膜に関する。

[従来の技術]

水、塩化アルカリ、水酸化アルカリ、又は酸水溶液の電解には、近年イオン交換膜法が提案されているが、これらで使用されるイオン交換膜としては、高い電流効率と低い膜抵抗を有しながら、且つ取扱い上、大きな機械的強度を有することが必須である。

イオン交換基を有する重合体からなるフィルムは、引裂強度が小さいので、織布などの補強材により、引裂強度を改善することが知られているが補強材の使用は膜を厚膜化し、又電気の

を電解槽に組み込んで、長期間電解を行うと、イオン交換樹脂層に氷ブクレや膜内に塩が析出し、機械的強度が低下し、場合により膜が破損し、最悪の場合には両極で発生した塩素ガスと水素ガス又は酸素ガスと水素ガスが混合し、爆発する危険を内在する欠点を有している。

一方、目的は異なるが、多孔体である厚い層と実質的に水不透過性の陽イオン交換体である薄層とを一体化した隔膜が特開昭52-82681号、特開昭53-11199号公報などにより知られている。これらの隔膜は、高濃度の水酸化アルカリの製造における電流効率の改善に主眼があり、隔膜の全厚も好ましくは、0.8～2mm程度と大きく、また孔径も約0.1mm(100μ)程度であり、更にイオン交換体層の厚みも相当に大きい。このような隔膜では、膜抵抗が大きく(実施例では、槽電圧がいずれも3.6Vを越える)必ずしも満足できるものではない。

更に、電解にさいして、好ましくは、陽極室での塩化アルカリの分解率が15%以下と小さく

流れが遮蔽される為、抵抗が高くなる欠点を有している。

この欠点を改善する目的の為に、電流効率は高くないが、電気抵抗の小さい含水率の大きいイオン交換体層を、ポリ四兆化エチレン製織布やポリ四兆化エチレンのミクロフィブリルで補強した大きい厚みのフィルムと、高電流効率を示す電気抵抗の大きい含水率の小さいイオン交換体層の厚みの小さいフィルムとを、加热圧着などして一体的に積層せしめた複層型イオン交換膜が提案されており(特開昭52-38589号公報、特開昭53-132089号公報、特開昭57-84910号公報など参照)、かなりの高性能が達成されている。

しかしながら、このような複層型イオン交換膜では、膜抵抗を下げ、更に省エネルギー化を図ろうとした場合には、含水率を更に大きくするか、又は膜厚を小さくせざるを得ないが、これは膜強度の急激な低下を招き限界がある。又、このような補強された複層型イオン交換膜

され、陽極室出口濃度も4規定以上と大きい。また電流密度も30A/dm²以上等と電解条件の許容範囲が狭く、工業的に満足できるものではない。

又、延伸多孔体層とスルホン酸基をもつイオン交換層とを積層した隔膜が特開昭51-71888号公報に知られているが、この場合、多孔体層は、イオン交換体層よりも厚みが薄く、機械的強度が充分でなく(実施例では1cm巾あたりの引張強度約1.6kg)、必ずしも満足できるものではなく、又、使用に際し、イオン交換体層を電解槽内の陽極と陰極のどちら側に配置するかも示されてなく、電解膜としての機能も明らかでない。

更に、織布と延伸多孔体及びイオン交換体を用いた隔膜が特開昭57-137490号公報に知られているが、この場合多孔体の孔内は、イオン交換体が完全に充填されており、このような隔膜では、膜抵抗が大きく、必ずしも満足できるものではない。

[発明の解決しようとする問題点]

本発明は、高い電流効率と低膜抵抗が示現できることとともに、且つ機械的強度が格段に大きく、更に電解使用時にイオン交換体層の機械的強度が低下し、万が一イオン交換体層が破損しても、両極で発生するガスの混合による爆発がない、安全性の高い電解用の隔膜を提供することを目的とする。

本発明は、種々の水性溶液の電解に使用できるが、なかでも塩化アルカリ水溶液を電解して水酸化アルカリと塩素とを製造するのに使用される隔膜、水、水酸化アルカリ、酸水溶液を電解して、水素と酸素を製造するのに使用される隔膜で、隔膜が破損した時、爆発等の著しい危険を内在する電解用として、電解消費エネルギーが低く、且つ安全性の高い隔膜を提供することを目的とする。

[問題点を解決するための手段]

本発明は、前述の目的を達成すべくなされたものであり、孔径が0.01~30μm、ガーレナンバ

もって、本発明の隔膜は構成せしめられる。しかし、本発明者の研究によると、多孔体層とイオン交換体層とを単純に積層せしめるということでは、この目的は達成できないことが判明した。

即ち、従来知られている多孔体層とイオン交換体層との複層隔膜は、例えば前記した特開昭53-11199号公報に見られるように、その孔径も厚みも極めて大きく、従って電気抵抗も必然的に大きくなり、そもそも低抵抗膜は得られないばかりでなく、多孔体層を透過するイオンの量が減少し、イオンがイオン交換体層に供給されにくくなる。このため、前記特開昭53-11199号公報に見られるように、陽極室中の塩化アルカリ濃度を4規定以上にて電解せざるを得ず、電解条件の許容範囲が著しく限定される。

多孔体層を透過するイオンの量を増加させ、且つ、低抵抗膜を得るためにには、多孔体の厚みを可及的に小さくすることが必要であり、またそうした場合には、大きい機械的強度特に取扱

- 1 ~ 1000、膜厚が40~450 μmからなり表面がガス解放層及び気孔内部が親水性を有する、織布又は不織布と多孔体との積層体とその多孔体側に、イオン交換容量が0.5 ~ 2.0 ミリ当量/g乾燥樹脂からなるイオン交換体層が多孔体の片面から之内に埋め込まれ積層されていることを特徴とする複層隔膜によって達成せしめるものである。

本発明の複層隔膜は、基本的には、上記特定の多孔体層と特定のイオン交換体層を組合せたものであるが、これは従来にない新規な発想と知見に基くものである。

即ち、本発明の隔膜では、示現される電流効率は、イオン交換体層のみによって依存させ、多孔体層はもっぱらイオン交換体層を支持、補強させるという発想に基いている。

かくして、電気抵抗の高いイオン交換体層は電流効率を発現させるのに必要な最小限の厚みにし、膜強度支持層は電気抵抗が低く且つイオン交換体層より機械的強度が大きい多孔体層を

時に要求される大きな引張強度をもたらしめる為には孔径を0.05~30μmと小さくせしめ、且つ織布又は不織布で補強された多孔体の使用が好ましいことが判明した。

ここで、織布又は不織布は、特に大寸法例えれば数cm以上の膜に要求される大きな引張強度及び実用的な取扱時にしばしば起きる、引張りに対して多孔体を保護する作用をあたえる。

尚、ここで孔径とは、ASTM F-316に記載されているところの液体を孔内に満たした多孔体を、片方より気体で加圧した時気体が透過するときの圧力から計算される孔径である。

更に、補強された多孔体層とイオン交換体層との積層が、多孔体のポアの一端に埋め込まれて接着されていることが判明した。

即ち、従来知られている織布と多孔体及びイオン交換体層との積層膜は、例えば前記した特開昭57-137430号公報に見られるように、多孔体の孔内にイオン交換体が完全に充填されているため、本来多孔体の孔が有している大きな物

質透過性が損なわれてしまい、従って、電気抵抗も必然的に大きくなり、そもそも低抵抗膜は得られない。

低抵抗膜を得るには、多孔体へのイオン交換体の埋め込み量を減らし、物質透過性が大きい孔を残して積層することが必要であり、またそうした場合には、大きい接着力をもたらす為には、孔径を0.05~30μと小さくせしめ、かつ微細繊維によって相互に結合された面よりなる多孔体の使用により、多孔体へのイオン交換体層のアンカー効果が大きく好ましいことが判明した。

一方、孔径を小さくした多孔体層の場合には、本発明者の研究によると、いかに気孔率を大きくしようとも、電解使用下に発生するガス・気泡が多孔性繊維の孔に付着し、膜抵抗は通常のイオン交換膜のような密閉膜と比べても大きくなってしまうことが判明した。本発明では、この点を改善すべく研究したところ、補強された多孔体の電極側表面にガス解放層及び

昇すると説明される。しかし、かかる説明によつて本発明が何ら制限されることは勿論である。

更に、電解中、万が一イオン交換体層が損傷した場合、両極内で発生するガスが隔膜を透過し、混合し爆発する危険を防止する為には、孔径を30μ以下と小さくせしめた多孔体層の使用が好ましいことも、本発明者の研究から判明した。

かくして、本発明による複層隔膜は高い電流効率とともに電解における低い膜抵抗、更に補強用ウェブ、即ち、織布又は不織布によって補強された多孔性層の使用により格段に大きい機械的強度、特に電解用隔膜の電解時及び取扱時に要求される、機械的強度、特に大きい引裂強度が得られることが見い出された。

更に、織布等で補強された多孔体層は、隔膜の表面に大きな凹凸性を与える。その結果、電解使用時、電極表面と隔膜との間に、極液を導く、流通路と作用し、特に開口率が小さく、か

気孔内部を親水性を有する多孔体層を使用することにより、著しく改善されることが見い出された。

ここで補強された多孔体層は、その気孔内部に親水性とともに電極側に面する表面にガス開放層を有さねばならない。多孔体層の電極側表面が何故にガス開放層を有しなければならないかの理由は、必ずしも明らかでないが、恐らく下記の理由によるものと信じられる。第1の理由は、ガス開放層がない場合には、多孔体表面に電解使用下に発生するガス気泡が多孔体の表面に付着し、その為、いかに気孔内部が親水性を有していても、電解液が孔内に導入されず、その結果多孔内の電解液濃度が減少し、電圧が上昇する。第2の理由は、多孔体表面に付着したガス・気泡が孔内に侵入し、電流遮蔽し電圧が上昇する。第3の理由は塩化アルカリ電解では、多孔体表面に付着した出来ガスと、陰極側から漏洩するアルカリ溶液とが反応し、孔内に塩化アルカリが析出し孔内を閉塞させ電圧が上

づ表面が平滑な電極と隔膜との密着型電解において、支障なく電解できる利点も有することが判明した。

以下に本発明を更に詳しく説明すると、本発明の複層隔膜は、織布又は不織布と、微細な孔径を有する多孔体の積層体を有するが、所定の孔径、ガーレナンバー及び厚みと巾をもち、且つその表面にガス開放層及び内部が親水性を有するものでなければならない。

多孔体層を形成する織布又は不織布及び微細な孔径を有する多孔体の材質は上記の性質を有するものであれば、いずれも使用できるが、電解中耐熱性、機械的性質及び多孔体層の製造のし易さから、含フッ素重合体が好ましく、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンと $CF_2=CF-C(F_2)_{n}F_{2n+1}$ ($n=1 \sim 5$)若しくは $CF_2=CF-O-(CF_2CFO)_mC_nF_{2n+1}$ ($m=0 \sim 15, n=1 \sim 15$) CF_3

との共重合体が例示される。

本発明の多孔体を補強する織布としては、糸

のデニール数が、5～400 デニールのモノファーメント又はマルチフィラメント、織り密度が1～100 本／インチの含フッ素重合体糸からなる織物、例えば、からみ織り織布、平織り織布、横織り織布、朱子織り織布などが使用できる。

更に、化学的処理や電解下で溶解性を有する所謂、犠牲糸と上記含フッ素重合体糸との混織および／又は混紡糸からなる織物も適用できる。

又、多孔体を補強する不織布としては、纖維太さが0.1 μ～100μ、糸の長さが糸の太さの100～5000倍の長纖維からなる抄造等によってなる不織布が好ましく使用できる。なかでも、糸のデニール数が、8～100 デニールのモノファーメント又はマルチフィラメント、織り密度が5～30本／インチのからみ織布又は平織り布からなり多孔度が30～90%、特に50～85%、厚さが20～200μ、特に40～120μの織布が低抵抗と高い機械的強度を得る上で好ましい。

ここで多孔度とは、織布の見掛け上全体積に対

のである。かかる多孔体は、必要に応じ熱収縮しないように押えた状態で、ポリテトラフルオロエチレンの融点以下又は融点以上で焼結処理したものが使用できる。このような含フッ素重合体の延伸多孔体は既知であり、例えば特公昭54-19909号公報などによって示される。

含フッ素重合体の織布又は不織布と含フッ素重合体の多孔体の積層は、後記するイオン交換体層と積層せしめ前、或は積層時、又は多孔体とイオン交換体層を積層した後に行なうことができる。

接着の方法としては、加热溶融接着、接着剤として、含フッ素重合溶液を用いる方法等が使用できる。また、別の好ましい手段としては、前記した未焼成のポリテトラフルオロエチレンに液状潤滑剤を含ませた混和物を押し出し又は圧延などにより膜状多孔体とした焼結処理前の多孔体の複数枚の間に含フッ素重合体の織布又は不織布を重ね、加圧、圧延等で複数枚のポリテトラフルオロエチレン膜状物を接合することで

して、孔の占有する体積の比率を示し、密度法で測定される。

本発明の多孔体層を構成する多孔体は、孔径として0.05～30μ、気孔率が30～95%をもつことが好ましく、また厚みは15～250μであることが好ましい。なかでも孔径は0.1～8μ、気孔率は50～90%、厚みは20～150μであることが好適である。ここで気孔率とは、多孔体全体積に対して、孔の占有する体積の比率を示し、通常、これは密度法で測定される。

上記含フッ素重合体の多孔性繊維は、種々の方法、例えば含フッ素重合体と造孔剤を混合し、膜状に成形した後、造孔剤を抽出除去して多孔体とするなどの方法が採用できる。しかし、本発明で最も好適な多孔体は、含フッ素重合体、好ましくは未焼成のポリテトラフルオロエチレンに、白灯油、ケロシン、フッ素油などの液状潤滑剤を含ませた混和物を押し出し又は圧延などの方法にて膜状に成形後、好ましくは一軸又は多軸方向に延伸処理して多孔膜化したもの

織布等で補強した多孔体を得ることもできる。

これら含フッ素重合体の織布又は不織布と含フッ素重合体の多孔体の積層からなる多孔体層は、孔径が0.01～30μ、ガーレナンバー1～1000、好ましくは2～500、特に3～200、厚みが40～450μを有することが重要である。更に好ましくは上記多孔体層は、イオン交換体層より機械的強度が大きいことが望ましく、特にイオン交換体層を、可及的に薄くせしめるには、上記多孔体層の引張強度が、1.0 kg/cm²巾以上特に2.0 kg/cm²巾以上あり、又、引裂強度が100g以上特に200g以上をもつことが実用的な離解用隔膜を得る上で望ましい。

ここでガーレナンバーとは、圧力差0.0132 kg/cm²の下で100mlの空気が6.45cm²の面積を通過する時間を秒数で表示したものである。

含フッ素重合体の織布又は不織布で補強された多孔体層は、後記するイオン交換体層と積層せしめる前或いは積層せしめた後に、イオン交換体層を支持しない側の表面にガス解放層及び

その内部が親水性を有するようにされる。多孔体に親水性をもたらしめる手段としては、種々の方法が採用できる。例えば、上記した多孔体を形成する際に、親水化剤を配合して、多孔体を形成する材料を親水化することができる。例えば、上記した多孔体を形成する際に、無機の親水化剤を配合して、多孔体を形成する材料を親水化することができる。親水化剤が無機物の場合は、既知であり、例えば、特公昭54-19909号などによって示される。

含フッ素重合体の内部を親水化する別の手段としては、気孔率を過度に低下させない程度に多孔体に親水性単量体を含浸して重合する方法、親水性重合体を溶液の状態で充填又は塗布して乾燥乃至焼成する方法、親水性無機物、好ましくは塩化ジルコニル、硝酸ジルコニル、塩化タンクステン、塩化チタン等と親水性重合体との好ましくはアルコール溶液を充填して乾燥乃至焼成する方法、更には、含フッ素多孔体自体を、親水基を有する単量体の重合体から形成

凹凸を施す方法、電解槽に鉄、ジルコニア等を含む液を供給して、多孔体表面に親水性無機粒子をデポジットする方法（特開昭56-152980号公報）、無機の親水性の粒子層を多孔体表面に形成する方法（特開昭56-75583号及び特開昭57-39185号公報）等が使用することができる。

例えば、無機の親水性の粒子層を形成する場合において、粒子層は、それ自体が電極活性を有していてもよいし、或いは電極活性を有しないものであってもよい。また、粒子層は、厚みが好ましくは $0.1 \sim 50\mu$ 、好ましくは $0.5 \sim 20\mu$ の多孔質層を形成するようにしてよいし、或いはマバラの粒子層であってもよい。これら粒子層及びその形成については、特開昭56-75583号及び特開昭57-39185号公報に記載されるところであるが、これらの既知の方法において、イオン交換膜を上記含フッ素多孔体の織布に置き換えることにより、同様にして多孔体表面に上記粒子層が形成される。

本発明の複層隔膜を構成するイオン交換体層

する方法などが例示される。

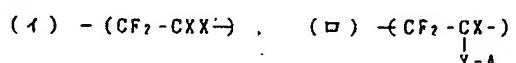
親水性を有する単量体及びその重合体としては、後記するイオン交換体層を形成する、カルボン酸基、スルホン酸基及び又はリン酸基を有する含フッ素重合体が使用される、かくして、これら親水性を有する単量体が多孔体に含浸重合され、或いはその重合体の 0.5~50重量%の溶液（例えば特公昭48-13333号、及び特開昭55-149336号公報等）が多孔体に塗布される。これら親水性を有する含フッ素重合体は、好ましくは多孔体に対して 1~1000重量、特に 2~100、重量%付着せしめられる。

多孔体の表面のガス開放層は、上記のような親水性を有する含フッ素重合体の付着によっても一応達成できるが、本発明者によると、多孔体の表面に、更にガス開放のための処理を施すことが好ましいことが判明した。

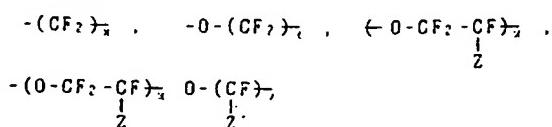
ガス開放のための処理を施す方法として、表面に微細な凹凸を有するロール面及びプレス面で圧縮成形することにより多孔体表面に微細な

は、交換容量が好ましくは 0.5 ~ 2.0 meq/g 乾燥樹脂、特に 0.8 ~ 1.0 meq/g 乾燥樹脂をもち、カルボン酸基、スルホン酸基又はリン酸基を有する含フッ素重合体から形成される。

かかる含フッ素重合体は、少なくとも二種の単量体の共重合体からなり、好ましくは、次の（イ）及び（ロ）の重合単位をもつ共重合体からなる。



ここで、X, X' は、-F, -Cl, -H 又は -CF₃ であり、A は -SO₃M 又は -COOM (M は水素、アルカリ金属又は加水分解によりこれらの基に転化する基を表す)、Y は、次のものから選ばれるが、そこで、Z, Z' は -F 又は炭素数 1~10 のペーフルオロアルキル基であり、z, z' は 1~10 の整数を表す。



なお、上記重合体を形成する（イ）／（ロ）の組成比（モル比）は、含フッ素重合体が上記イオン交換容量を形成するように選ばれる。

上記含フッ素重合体は、好ましくはバーフルオロ重合体が適切であり、その好ましい例は、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2$, $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ との共重合体、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2\sim_3\text{SO}_2\text{F}$ との共重合体、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_1\sim_3\text{COOCH}_3$ との共重合体、更には $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\sim_3\text{COOCH}_3$ との共重合体が例示される。

又、更に、上記共重合体に、主に結晶性を制御する目的で、バーフルオロゼニルエーテル、バーフルオロアルケン類を第三成分として共重合することもできる。

イオン交換体層は、イオン交換基の種類及び／又は交換容量の大きさを変えた二種以上の含フッ素重合体の積層又はブレンド層から形成してもよい。即ち、カルボン酸基をもつ含フッ素重合体とスルホン酸基をもつ含フッ素重合体と

できる。

イオン交換体層は、本発明において、その厚みは重要である。即ち、イオン交換膜は密隔膜のため、元来多孔体層に比較して抵抗が高いうえに、特に本発明の塩化アルカリ水溶液に使用する場合は陰極側のイオン交換体層は、含水率を小さくせしめる為、一般に抵抗が高くなり易い。かくして、イオン交換体層の厚みは、好ましくは可及的に小さくせしめられ、通常陽極側の多孔体層よりも小さくせしめられる。

イオン交換体層の厚みは、膜抵抗を小さくするため、好ましくは可及的に小さくせしめられるが、しかし余りに小さいとイオン交換体層を通して濃度拡散により両極液が混合してしまうので、イオン交換体層の厚みは、好ましくは 5μ 以上、特には 10μ 以上あるのが適切である。抵抗を小さくせしめるため上記のように小さい膜厚が選ばれ、通常 150μ 以下、特には 100μ 以下とされる。

上記のイオン交換体層は、積層された多孔体

の二種以上の組合せ、同じ種類のイオン交換基で容量を変えた二種類以上の含フッ素重合体との組み合わせを使用し、それぞれの含フッ素重合体をブレンドしてイオン交換体層を形成してもよいし、或いはそれぞれの含フッ素重合体を予めフィルムにし、両フィルムを好ましくは加熱、圧着して積層してイオン交換体層を形成できる。またイオン交換体層は、含フッ素重合体フィルムの片面又は両面側のイオン交換基、例えばスルホン酸基をカルボン酸基に転化して形成することもできる。

二種以上の含フッ素重合体からイオン交換体層を形成する場合、本発明の隔膜を塩化アルカリ水溶液に使用する場合には陰極側に面する含フッ素重合体層は、高濃度の水酸化アルカリを高電流効率で製造するために、電解下において小さい含水率を与える、カルボン酸基を有する含フッ素重合体から形成するのが好ましい。しかし、場合によりスルホン酸基又はリン酸基をもつ含フッ素重合体からこれを形成することも

層の多孔体に好ましくは一体的に積層支持せしめられる。かかる積層、支持せしめる方法について特に制限はないが、塩化アルカリ水溶液の電解に使用する場合には、好ましくは多孔体層の陰極側の面に、イオン交換体の膜状物を重ね合せ、これをイオン交換体の転化温度以上、好ましくは溶融温度以上の $100\sim 250^\circ\text{C}$ にて加熱、多孔体の $\frac{1}{2}$ 以下、好ましくは $\frac{1}{4}$ 以下、特には $\frac{1}{8}$ 以下で $1/200$ 以上の厚さ以内にイオン交換体層を埋め込み、融着せしめる方法が使用される。

かかる方法に加えて、本発明では、イオン交換体層を形成する重合体は、必要に応じて他の樹脂又は可塑剤を加えた溶液、懸濁物又はペースト状物を多孔性基材の陰極側面に塗布し、溶媒を蒸発せしめるか又は、重合体の転化温度以上に加熱して皮膜化する方法などが使用できる。更に必要により、イオン交換体層の陰極側に、別の親水化された多孔体を積層し、イオン交換体層の表面を保護することもできる。いずれにせよ、本発明では、結果的にイオン交換体

層の少なくとも片側に補強された多孔体層が一
体的に積層、支持された構造を有し、全体の厚
みが、好ましくは35~500μ、特には70~350μを
有する積層膜を与える全ての方法が採用でき
る。

かくして得られる多孔体層とイオン交換体層
との複層隔膜は、上記したように、多孔体層の
表面及び内部が未だ親水化せしめていない場合
には、この段階にて上記した親水化処理がせし
められる。多孔体層の親水化の後、複層隔膜は
そのままでも使用できるが、本発明の場合イオ
ン交換体層の表面に、必要に応じてガス及び液
透過性の電極活性を有しない粒子を含む多孔質
層（特開昭56-75583号及び特開昭57-39185号公
報）或いはガス及び液透過性の電極活性を有す
る粒子を含む多孔質層（特開昭54-112398号公
報）を設けて、電解下における膜抵抗を更に改
良せしめることが好ましい。

本発明の複層隔膜を使用して塩化アルカリ水
溶液の電解を行なうプロセス条件としては、多

は水酸化アルカリ及び水素に耐性がある鉄、ス
テンレス又はニッケルなど使用される。

本発明において電極を配置する場合、電極は
複層膜に接触して配置しても、また適宜の間
隔において配置してもよいが、特に本発明の場
合、隔膜に電極を接触して配置した場合、支障
を伴なうことなく低い膜抵抗に伴なう、有利な
槽電圧が達成できる。

実施例 1

ポリテトラフルオロエチレン（以下PTFE
と略す）のファインパウダーと液状潤滑剤との
混合物を膜状とした後、潤滑剤を除去し、直交
する二方に延伸し、次いで加熱処理によって安
定した多孔構造をもつ、孔径1μ、気孔率80
%、膜厚60μのPTFE多孔体を得た。

一方、縦糸が50De×2本、横糸が100Deから
なり、織り密度が27本/インチからなるPTFE
製からみ織布を作った。織布の厚さは60μ、
多孔度は75%であった。

孔体層を陽極側にイオン交換体層を陰極に配置
して使用することが好ましく、上記した特開昭
54-112398号公報におけるような既知の条件が
採用できる。例えば、陽極室には好ましくは
2.5~5.0規定(N)の塩化アルカリ水溶液を供
給し、陰極室には水又は稀釈水酸化アルカリを
供給し、好ましくは50°C~120°C、電流密度10
~100A/dm²で電解される。かかる場合、塩化ア
ルカリ水溶液中のカルシウム及びマグネシウム
などの重金属イオンは、イオン交換膜の劣化を
招くので、可及的に小さくせしめるのが好ま
しい。また、陽極における酸素の発生を極力防止
するために塩酸などの酸を塩化アルカリ水溶液
に添加することができる。

本発明において電解槽は、上記構成を有する
限りにおいて単極型でも複極型でもよい。また
電解槽を構成する材料は、例えば、塩化アルカ
リ水溶液の電解の場合には陽極室には、塩化ア
ルカリ水溶液及び塩素に耐性があるもの、例え
ば金屬、チタンが使用され、陰極室の場合に

次にC₂F₄とCF₂=CFOCF₂-CFO(CF₂)₂SO₂Fとのイ
CF₃

オン交換容量1.1ミリ当量/gの共重合体を酸型
に変換せしめた後、2重量%の酸型共重合体の
エタノール溶液を調合した。かくして得た該溶
液にPTFE多孔体と、PTFE製からみ織布を浸漬し
た後、取り出し乾燥させた後、次いで、PTFE多
孔体/PTFE製からみ織布/PTFE多孔体の構成で
加熱圧縮により積層した。該積層された多孔体
層は孔径1μ、ガーレナンバー10、膜厚170μ
であった。

一方、イオン交換体層としてC₂F₄とCF₂=CFO
(CF₂)₂COOCH₃からなるイオン交換容量1.25ミリ
当量/g樹脂の50μ膜を得た。

上記イオン交換体層と上記積層多孔体層を、
加熱圧縮により積層し、215μ厚の積層膜を得た。
イオン交換体層の多孔体の埋め込み量は約
5μであった。

次いで、複層隔膜は、15重量%の粒径5μ
ZrO₂と3重量%のスルホン酸基を含有するバ

フロロ共重合体のエタノール溶液を、多孔体表面及びイオン交換体表面にスプレーにより、各々 ZrO_2 粒子を 1 mg/cm^2 付着した。次に、隔膜を25重量%の苛性ソーダ水溶液で加水分解せしめた後、 $4\text{ g/l }ZrO(NO_3)_2$, pH=1の1規定塩化ナトリウム溶液を、多孔体層に含浸せしめ、次いでアルカリを加え、pH=10として、多孔体内部に水酸化ジルコニルの沈殿を付着させた。

かくして得られた複層隔膜は、一部を機械的強度の測定用に、残りの隔膜はPTFE多孔体側に酸化ルテニウムと酸化チタンの固溶体を被覆した低い堆積過電圧を有するチタンのパンチドメタル（短径4mm、長径8mm）電極を、またイオン交換体層のフィルム面に52重量%の苛性ソーダ水溶液中、150°Cで52時間エッティング処理した低い水素過電圧を有するSUS 304製パンチドメタル（短径4mm、長径8mm）陰極を接触せしめ、陽極室出口の塩化ナトリウム濃度を3.5規定、陰極液濃度を35重量%苛性ソーダに保持して、90°C、 30 A/dm^2 で電解させた。結果を表-1に示す。

実施例2

PTFEのファインパウダーと液状潤滑剤との混合物を膜状とした、次いで延伸した未焼成 40μ 厚のPTFE多孔体を得た。

次に、糸のデニール数が50DのPTFE繊維を16本/インチで平織りからなる織布を作った。織布の厚さは 60μ 、多孔度は85%であった。

次いで上記織布を、5重量%のスルホン酸型共重合体のエタノール溶液に浸漬した後、乾燥し、織布表面にスルホン酸型共重合体を被覆せしめる。

かくして得た織布を上記未焼成PTFE多孔体2枚の間に挟み、加圧積層後、加熱してPTFE多孔体層を焼成し、多孔体/織布/多孔体積層を得た。該積層多孔体層は孔径 1.5μ 、ガーレナンバー8、膜厚 130μ であった。

一方、イオン交換体層として C_2F_4 と $CF_3=CF_0(CF_3)_2COOCH_3$ からなるイオン交換容量1.44ミリ当量/g樹脂の 20μ 厚（第一のフィルム）と1.25ミリ当量/g樹脂 20μ 厚（第二のフィルム）

比較例1

実施例1のPTFE多孔体とイオン交換体層を加熱圧縮し、多孔体の孔内にイオン交換体層が埋め込まれ、ほとんど透明な 65μ の複合膜を得た。次いで、上記複合膜に、実施例1と同様にイオン交換容量1.1ミリ当量/g樹脂の酸型スルホン酸共重合体を被覆したPTFEからみ織布とPTFE多孔体を積層してなる複層隔膜を作成した。以後実施例と同様に表面に ZrO_2 粒子を、多孔体に水酸化ジルコニルの沈殿を付着させ電解に供した。結果を表-1に示す。

表-1

	実施例1	比較例1
イオン交換体層の埋め込み量（深さ）	5μ	60μ
引張強度（kg/cm巾）	6.0	6.0
引裂強度（g）	3500	3500
電流効率（%）	96.0	94.5
極間電圧（V）	2.88	3.01

との積層膜を得た。

かくして得たイオン交換体層の第一のフィルム面と上記積層多孔体層を、加熱圧縮により積層し、 165μ 厚の複層隔膜を得た。該膜の多孔体層表面は、織布の存在により 50μ の凹凸面を有していた。

次に、上記複層隔膜の多孔体層に、15重量%の $ZrOCl_2$ と2重量%のスルホン酸を含有するパーフロロ共重合体のエタノール溶液を含浸せしめた後、多孔体層の気孔内部を $ZrOCl_2$ と酸型共重合体の混合物で被覆させた。次いで ZrO_2 粒子とスルホン酸含有共重合体を含む溶液を、複層隔膜の多孔体層表面及びイオン交換体の第二のフィルム面に塗布し、各々 ZrO_2 粒子を 1 mg/cm^2 付着させた。

かくして得た隔膜は、25重量%の苛性ソーダ水溶液で加水分解せしめた後、巾 5 mm の縫形ストラップからなる低堆積過電圧隔極を用いた以外は、実施例1と同様に電解し、次いで陽極室内に塩酸を添加し、陽極室出口 pH=2.5で電解し

た。結果を表2に示す。

比較例2

織布で補強しない孔径1.5μ、ガーレナンバー5、厚みが120μを有する单一のPTFE多孔体を使用した以外は、全く実施例2と同様に複層隔膜を作成し、電解に供した。

該膜の多孔体表面は、実施例2と異なり平滑であった。

表 - 2

		実施例2	比較例2
陽極室出口 濃度3.5規定	電流効率	96.0%	95.5%
	極間電圧	2.82V	2.82V
陽極室出口 pH=2.5電解	電流効率	96.0	95.5
	O ₂ /Cl ₂ (Vol%)	0.3%	0.8%
	極間電圧	2.82V	2.82V

実施例3

実施例1と同様にしてPTFEファインダーを用

重合体のエタノール溶液を塗布し、乾燥・加熱せしめた。

次いで、10重量%のZrOCl₂と2重量%のスルホン酸含有共重合体のアルコール溶液を、織布・多孔体側に含浸せしめ乾燥し、気孔内部にZrOCl₂とスルホン酸含有共重合体の混合物を被覆させた。

かくして得た複層隔膜は、20重量%苛性カリで加水分解させた後、隔膜の織布・多孔体側に、硬度9Hの鉛筆を用いて引き抜いた後、引き抜き傷に対し垂直方向に引っ張り強度を測定した。結果を表3に示す。

比較例3

実施例3において、織布使用しない以外は全く同様にして、多孔体/イオン交換体層からなる複層隔膜の引き抜き強度を測定した。結果を表3に示す。

いて、孔径2μ気孔率70%、ガーレナンバー5、厚みが120μのPTFE多孔体を得た。

一方、イオン交換体層として、イオン交換容量1.44ミリ当量/gのカルボキシル基含有共重合体とのイオン交換容量1.1ミリ当量/gのスルホニルフロライド基含有共重合体の同重量混合物からなる厚み20μ(第一のフィルム)イオン交換容量1.25ミリ当量/gのカルボキシル基含有共重合体膜30μ厚(第二のフィルム)との積層膜を得た。

次に、イオン交換体層の第一のフィルムと上記PTFE多孔体が重なるように、加熱圧縮し、厚さ160μ複層膜(1)を得た。

次いで、四弗化エチレン・六弗化プロピレン共重合体からなる糸径75μで、織り密度170本/インチの平織布(多孔度60%、厚さ150μ)を上記複層膜の多孔体に重ね圧縮により接着させた。該膜の厚さは300μであった。

かくして得た複層隔膜の両面に、15重量%の粒径5μのZrO₂と3重量%のスルホン酸含有共

表 3

	引き抜き前の 引っ張り強度 (kg/cm 幅)	引き抜き後の 引っ張り強度 (kg/cm 幅)
実施例3	8.5	8.5
比較例3	4.0	1.5

[発明の効果]

本発明は、表面にガス解放層及び気孔内部が親水性を有する多孔体層を有しているおり、抵抗の低い陽極液が隔膜内に導入される為、抵抗が低く、且つ多孔体層が織布又は不織布で補強されているため、特に大寸法膜に要求された高い引裂強度と、実用的取扱時の引き抜きに対し、強い隔膜をあたえる。

又、イオン交換体層との積層が、孔径0.01~30μの細孔からなる多孔体を介しておこなわれる所以、埋め込み量が少なくても大きな接着力が得られ、この結果、イオン交換体層を可及的に薄膜化することにより低抵抗の隔膜が得られ

る。

特に、孔径30μ以下の親水性多孔体層は、気液状態では、ガス不透過性隔膜として作用するので、爆発等の危険がない安全性の高い電解を行なうことができる如き、優れた効果を有し、特にガーレナンバーを3秒以上とすることにより例えば電解槽の気相部において、イオン交換体層が破損するようなトラブルが発生しても電極室で発生したガスが、多孔体層を透過しづらいので、両極室ガスの混合が防止でき、爆発等の危険がない安全な電解を行なうことができる。

更に、織布の導入により多孔体層の表面に数10μ以上の凹凸を有するようにすることで、特に平滑で開口率の小さい電極と密着しても、表面の粗面性から極液が隔膜内に導入するため、安定した電解が行なえる。

代理人 内田 明
代理人 萩原亮一
代理人 安西篤夫